

1  
EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 56089050  
PUBLICATION DATE : 20-07-81

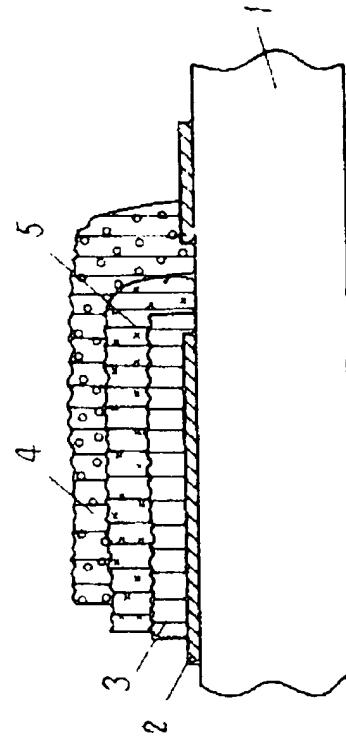
APPLICATION DATE : 20-12-79  
APPLICATION NUMBER : 54166506

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : ABE ATSUSHI;

INT.CL. : G01N 27/22 // G01N 27/12

TITLE : SEMICONDUCTOR DETECTOR



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the semiconductor detector detecting the variation of factor of external action (gas, steam etc.) as the variation of volume of the material film with a high sensitivity, by using a laminated film of N type conductive material film of ultra fine particle and P type conductive material film of ultra fine particle.

CONSTITUTION: The ultra fine particle material film 3 of the N type conductive material (Ti oxide, Zn oxide etc.) and ultra fine particle material film 5 of the P type conductive material (Mn oxide, Ni oxide etc.) are placed on the substrate 1 provided with the lower electrode 2. Then, the semiconductor detector is prepared by further forming the upper electrode 4 on said film 5.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-89050

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 G 01 N 27/22  
 // G 01 N 27/12

識別記号 庁内整理番号  
 6928-2G  
 6928-2G

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月20日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 半導体検知装置

⑮ 特 願 昭54-166506  
 ⑯ 出 願 昭54(1979)12月20日

⑰ 発明者 小川久仁  
 門真市大字門真1006番地松下電  
 器産業株式会社内

⑱ 発明者 西川雅博

⑲ 発明者 阿部淳  
 門真市大字門真1006番地松下電  
 器産業株式会社内  
 ⑳ 出願人 松下電器産業株式会社  
 門真市大字門真1006番地  
 ㉑ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1

1、発明の名称

半導体検知装置

2、特許請求の範囲

- (1) 一方の導電形を有する第1の超微粒子材料膜  
上に、他の導電形を有する第2の超微粒子材料  
膜を少なくともその一部分が前記第1の超微粒子  
材料膜に接するように形成してなることを特  
徴とする半導体検知装置。
- (2) 第1の超微粒子材料膜と第2の超微粒子材料  
膜の平均粒径および多孔性が極端同等であると  
とを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の  
半導体検知装置。
- (3) 第1の超微粒子材料膜が Sn, Zn もしくは Ti  
のいずれかの酸化物で、また、第2の超微粒子  
材料膜が Mn, Fe もしくは Cu の酸化物のいず  
れかでそれぞれ構成されていることを特徴とす  
る特許請求の範囲第1項に記載の半導体検知装  
置。

3、発明の詳細を説明

本発明は、ガス、水蒸気などの外的作用因子に  
対して相互作用を有する超微粒子材料膜を用いて  
半導体検知装置に関するものであり、外的作用因  
子の変化を超微粒子材料膜の容積変化として高感  
度に検出しうる改良された構造の装置を提供しよ  
うとするものである。

これまで出願人において、第1図に示すような  
感応体である超微粒子材料膜の厚さ方向に電極を  
形成し、ガス・湿度に対する電極間の容量を測定  
する素子を提案した(特願昭54-68413号)。  
ここで1はガラス、セラミックス、もしくはシリ  
コン等からなる基板であり、その上に下部電極と  
なる金属膜2、たとえばAu等が数千μmの厚さに  
蒸着などにより形成されている。3は数~数十μm  
の厚さの超微粒子材料からなる感応体であり、た  
とえばSn、Cu、Mn等の金属酸化物を主成分と  
している。4は上部電極であり、不活性ガス等用  
気中で形成したガス、水蒸気の流通性に優れかつ  
前記感応体3との電気的接触に優れているAu、Sn  
などの金属超微粒子膜である。

このような構造の素子のインピーダンスに対する電気特性、すなわち容量  $C_s$  やおよび抵抗  $R_s$  の変化を第2図に示す。図から明らかのように、インピーダンス濃度が 100 ppm から 1000 ppm へ変化すると、容量値は 100 ppm から 1000 ppm へ増加し、抵抗値は 40 kΩ から 10 kΩ へ低下する。

さらに、この素子の電気特性と素子動作温度との関係を第3図に示す。素子動作温度が 100°C から 400°C の範囲内であるとき、インピーダンス 100 ppm の雰囲気中では容量  $C_s$  はほぼ 60 ppm で一定であり、温度依存性は非常に少ないが、抵抗  $R_s$  は複雑な変化を示し、温度依存性が非常に強い。この種の構造の素子では感応体である金属酸化物超微粒子膜を上部電極、下部電極との接触抵抗の大きさが各素子間でかなりの違いを生じるのは避けがたく、抵抗値として用いようとすると素子抵抗のばらつきが大きくなり、歩留りが低下する。一方、容量変化素子としては、接触抵抗のばらつきはほとんど問題にならない。

を抵抗  $R_s$  よりも十分小さくするために、発振周波数を高くしなければならない。

たとえば、インピーダンス 1000 ppm のときの値を考えると、 $R_s = 10 k\Omega$  に対し  $C_s = 1000 \text{ pF}$  であるので周波数が低くても 100 kHz (このとき  $\frac{1}{\omega C_s} = 1.6 \text{ k}\Omega$ ) 以上は必要となり、可動部の発振が得られないし、また、使用する回路部品も高周波用のものを必要とし、価格構成が高価なものになる。

本発明は、上記のような素子の欠点を除去したものであり、雰囲気ガス濃度の変化に対して、感応体である超微粒子材料膜の容量のみが変化するよう構成したものである。

以下、第4図を用いて本発明による検知装置の一実施例を説明する。

1, 2, 4 は第1図の素子におけるものと同じく、基板、下部電極および上部電極である。3, 5 は感応体となるたとえば金属酸化物の超微粒子材料であり、その導電形が互いに異なるものである。この製造方法を第5図を用いて説明する。

このように、電子を動作させるときの電子動作温度制御の点でも、素子を製造するときの容易さの点からも、この種の素子では抵抗変化素子としてよりも容量変化素子として使用する方が優れていふと言える。

容量変化素子として用いる場合、たとえば、雰囲気ガスの変化を発振回路の一部分に組込んだセンサの素子容量変化として検出することにより、安全な低周波ガス領域では 50 ~ 100 Hz 程度で、ガス濃度が増して危険度が高まるにつれて 1 kHz ~ 5 kHz といった具合に、ガス濃度により発振周波数が変化するような警報器を非常に容易に構成することができる。

ところが第1図に示した構造の素子では、第2図で示すようにガス濃度の変化という現象に対して素子パラメータとして容量  $C_s$  と抵抗  $R_s$  の二つが同時に変化する。これは、発振回路などの設計を非常に複雑にしてしまうので、好ましいことではない。

さらに、容量で決まるインピーダンス  $1/\omega C_s$

通常の真空蒸着装置 6 中の試料ホールダー 7 に、超微粒子材料を付着させるべき基板 8 を保持せよ。感熱用ポート 9 に Si, Cu, Mn, Ni などの蒸発材料 10 をセットしたのち、排気口 11 に接続した真空ポンプ (図示せず) を作動させて、装置 6 内を  $5 \times 10^{-6}$  Torr 程度の真空度にする。それから、 $O_2$  ガス導入口 12 のコックを開き、装置 6 内に  $O_2$  ガスを導入し、その圧力を 0.1 Torr から 1.0 Torr 程度に保つ。次に、蒸発用電源 13 によりポート 9 に通電して発熱させ、 $O_2$  ガス導入気のもとで蒸発材料 10 を十数秒から数分間蒸発させる。

第4図における 3 は前述の製造法で形成した Ti 酸化物、Zn 酸化物、Sn 酸化物などの n 形導電性を示す物質の超微粒子材料膜であり、5 は前記 n 形導電性超微粒子材料膜 3 の形成後これと同様のプロセスで製造した Mn 酸化物、Ni 酸化物などの p 形導電性を示す物質の超微粒子材料膜である。

一般に、前述のようなプロセスで製造された超微粒子材料膜の粒径、多孔性などの膜形状は製造

特開昭56- 89050 (3)

8

7 このようにして作製した電子の上部電極4に台の、下部電極2に正の直流バイアス電圧を印加すると、Sn酸化物超微粒子材料膜3のキャリアである電子は下部電極2に、一方Mn酸化物超微粒子材料膜5との界面にはキャリアの不足した空乏層領域が存在し、電子の容量成分を形成する。

8 このときの空乏層領域の厚さdは、ボアンの式

$$d = \frac{Vd}{\sqrt{n}}$$

ただしVd: 電極間印加直流電圧

n: キャリア濃度

から求めることができるので、電子の容量Cは

$$C = \frac{eS}{d} \propto e\sqrt{n}$$

e: 材料のもつ誘電率

となる。

9 このようなバイアス状態で本電子を還元性ガス

10

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は改良前の構造の半導体検知装置の要部断面図、第2図はそのイソブタンガスに対する容量Csおよび抵抗値Rsの変化を示す図、第3図はその容量Csおよび抵抗値Rsの動作温度依存性を示す図である。第4図は本発明にかかる半導体検知装置の一実施例の要部断面図、第5図はそれを製造するための装置の構造の一例を示す図、第6図は他の実施例の要部断面図である。

1 … 基板、2, 4 …… 電極、3, 5 …… 超微粒子材料膜。

代理人の氏名 井理士 中尾敏男 ほか1名

時の赤熱ガス(この場合にはO<sub>2</sub>)の圧力に大きく依存する。温度やガスの流速を均一にするために、P形導電性超微粒子材料膜3とP形導電性超微粒子材料膜5とはほぼ同一のO<sub>2</sub>ガス圧力で製造するのが好ましい。

たとえばP形導電性材料としてO<sub>2</sub>ガス圧力を0.5 Torrにして蒸発材料をSnに選び、70~80A, 1.5Vの電力を1分間ポートに印加すると、約10μmの厚さのSn酸化物超微粒子材料が下部電極2表面に付着形成される。つづいて、P形導電性材料としてO<sub>2</sub>ガス圧力を0.5 Torrにして蒸発材料をMnに選び、80~100A, 2Vの電力を1分間ポートに印加すると約10μmの厚さの、平均粒径、膜形状などが前記Sn酸化物超微粒子材料膜3のそれらと類似したMn酸化物超微粒子材料膜5が前記Sn酸化物超微粒子材料膜3上に付着形成される。

しかるのち、Ar, Heなどの不活性ガス雰囲気中でAuなどを蒸発させ金属超微粒子材料膜を形成し上部電極4を形成する。

10 空間気中に放電すると、ガスと超微粒子材料との化学吸着により、電子のtおよびnが増大し、Cも増加する。

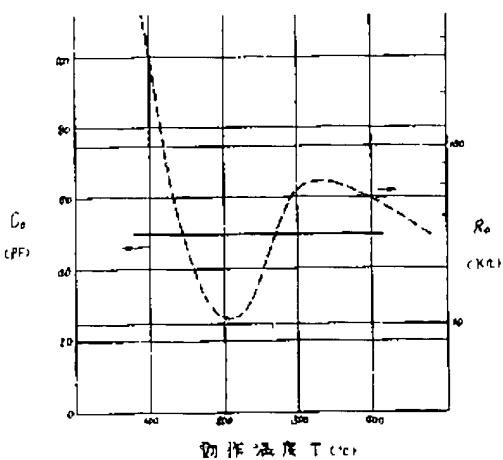
また、この超微粒子材料との接合電子の逆方向耐圧は数十Vであり、リーコ電流も数μA程度と小さいので、抵抗成分の容量成分に対する影響はほとんど無視することができる。

第6図は本発明の他の実施例の電子構造を示したものであり、上部電極4が下部電極2と同様、基板1上にAu等の蒸着で形成されているものである。

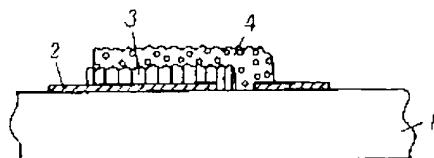
以上述べたように、本発明による半導体検知装置は、逆方向にバイアスされた互に種性の異なる超微粒子材料膜の境界に構成される容量が外的作作用因子の変化に対応して変化することを利用するものである。この構造の電子ではリーコ電流が非常に少ないため、実用上、外的作作用因子の変化に対する電子抵抗の変化を無視できるため、周辺回路の構成を簡単にすることができますという利点を有するものである。

特許56-89000(4)

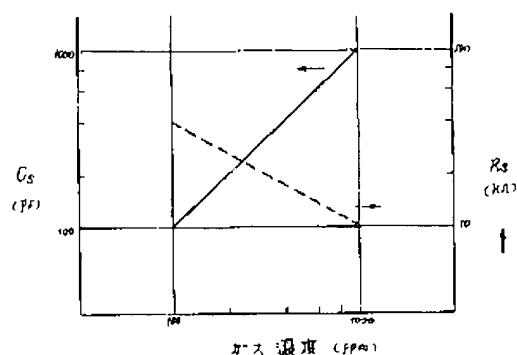
第3図



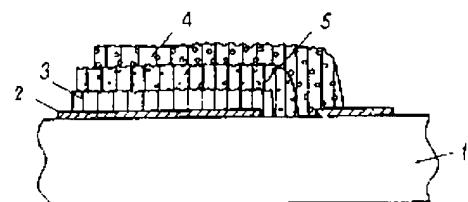
第1図



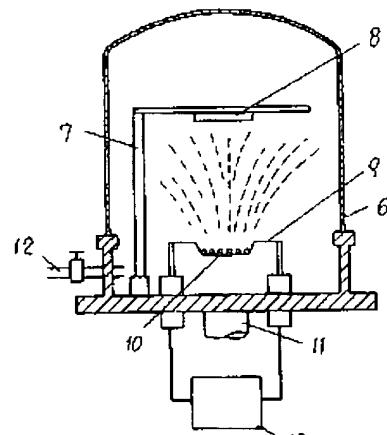
第2図



第4図



第5図



第6図

